

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09003597
PUBLICATION DATE : 07-01-97

APPLICATION DATE : 21-06-95
APPLICATION NUMBER : 07176888

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : ODA NAOKI;

INT.CL. : C22C 38/00 B22D 11/00 B22D 11/10 B22D 11/12 C21C 7/06 C21D 8/00 C22C 38/14
C22C 38/54

TITLE : STEEL FOR LOW TEMPERATURE USE EXCELLENT IN TOUGHNESS OF WELD
HEAT AFFECTED ZONE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a steel for low temp. use excellent in the toughness of the weld affected zone by specifying the compsn. constituted of C, Si, Mn, P, S, Al, Ti, N and Fe and allowing Ti-Al multiple oxide grains having a specified compsn. to contain therein in a specified state.

CONSTITUTION: In a steel for low temp. use having a compsn. contg., by weight, 0.03 to 0.09% C, ≤0.50% Si, 0.50 to 1.8% Mn, ≤0.02% P, 0.0010 to 0.010% S, 0.005 to 0.020% Al, 0.005 to 0.020% Ti and 0.0020 to 0.0060% N, furthermore contg., at need, prescribed amounts of Cu, Ni, Nb, V, Cr, Mo and B, and the balance Fe with inevitable impurities, in the base metal, the grains of multiple oxide essentially consisting of Ti and Al of ≥5% Ti and ≤95% Al are allowed to contain in such a manner that the grain size is regulated to 0.01 to 1.0 μ m and the number of the grains is regulated to 5×10^3 to 1×10^5 pieces/mm². This steel is produced by adding a prescribed amt. of Ti to molten steel in which >0.5% Si and 20 to 80ppm O are regulated, deoxidizing the same, thereafter adding a prescribed amt. of Al thereto and subsequently adding required amounts of Al and other alloys thereto.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3597

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|-------------------------------------|--------------|---------|
| C 22 C 38/00 | 3 0 1 | | C 22 C 38/00 | 3 0 1 B |
| B 22 D 11/00 | | | B 22 D 11/00 | A |
| 11/10 | 3 7 0 | | 11/10 | 3 7 0 D |
| 11/12 | | | 11/12 | A |
| C 21 C 7/06 | | | C 21 C 7/06 | |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 10 頁) 最終頁に続く | | |

(21)出願番号 特願平7-176888

(22)出願日 平成7年(1995)6月21日

(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72)発明者 皆川 昌紀
大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式
会社大分製鐵所内
(72)発明者 伊藤 昭
大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式
会社大分製鐵所内
(72)発明者 石川 忠
大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式
会社大分製鐵所内
(74)代理人 弁理士 田中 久喬
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶接熱影響部韧性の優れた低温用鋼材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 溶接熱影響部の韧性に優れた低温用鋼材及び
その製造方法の提供。

【構成】 低温用鋼材の母相中に粒子径が0.01～
1.0 μm、粒子数が5×10³～1×10⁵個/m²、Ti組成比が5%以上でAl組成比が95%以下
のTiとAlとを主体とする複合酸化物を分散させることにより、低温用鋼材の溶接熱影響部の韧性を向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0. 03~0. 09%
 Si : ≤0. 50%
 Mn : 0. 50~1. 8%
 P : ≤0. 02%
 S : 0. 0010~0. 010%
 Al : 0. 005~0. 020%
 Ti : 0. 005~0. 020%
 N : 0. 0020~0. 0060%

を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0. 01~1. 0 μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Ti組成比が5%以上、Al組成比が95%以下であるTiとAlとを主体とする複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材。

【請求項2】 重量%で、

C : 0. 03~0. 09%
 Si : ≤0. 50%
 Mn : 0. 50~1. 8%
 P : ≤0. 02%
 S : 0. 0010~0. 010%
 Al : 0. 005~0. 020%
 Ti : 0. 005~0. 020%
 N : 0. 0020~0. 0060%
 を基本成分とし、さらに
 Cu : ≤1. 0%
 Ni : ≤1. 5%
 Nb : ≤0. 030%
 V : ≤0. 1%
 Cr : ≤0. 6%
 Mo : ≤0. 6%
 B : 0. 0002~0. 0020%

の1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0. 01~1. 0 μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Ti組成比が5%以上、Al組成比が95%以下である、TiとAlとを主体とする複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材。

【請求項3】 Si濃度が0. 05%より多く、溶存酸素濃度が20~80 ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0. 005~0. 020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0. 005~0. 020%となるAlを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が

重量%で、
 C : 0. 03~0. 09%
 Si : ≤0. 50%
 Mn : 0. 50~1. 8%
 P : ≤0. 02%

S : 0. 0010~0. 010%

Al : 0. 005~0. 020%

Ti : 0. 005~0. 020%

N : 0. 0020~0. 0060%

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を铸造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材の製造方法。

【請求項4】 Si濃度が0. 05%より多く、溶存酸素濃度が20~80 ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0. 005~0. 020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0. 005~0. 020%となるAlを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が

重量%で、

C : 0. 03~0. 09%
 Si : ≤0. 50%
 Mn : 0. 50~1. 8%
 P : ≤0. 02%
 S : 0. 0010~0. 010%
 Al : 0. 005~0. 020%
 Ti : 0. 005~0. 020%
 N : 0. 0020~0. 0060%

を基本成分とし、さらに

Cu : ≤1. 0%
 Ni : ≤1. 5%
 Nb : ≤0. 030%
 V : ≤0. 1%
 Cr : ≤0. 6%
 Mo : ≤0. 6%
 B : 0. 0002~0. 0020%

の1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を铸造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、船舶、海洋構造物、貯蔵槽等に使用される溶接熱影響部（以下HAZと称す）の韌性に優れた低温用鋼材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、船舶、海洋構造物、貯蔵槽などの低温で用いられる大型構造物に使用される溶接用鋼材の材質特性に対する要望は厳しさを増しており、鋼材自身の塑性と同様に、HAZの韌性への要求も厳しさを増している。

【0003】例えば、-50°Cの液化ガスを貯蔵するタンク用鋼材に対するHAZ塑性の要求値として、-50°CでのCTOD (Crack Tip Opening Displacement) 値や、CTOD特性とシャルピー特性との差異を考慮して、-80°Cにおけるシ

シャルピーHAZ韌性を要求されることがある。

【0004】また北極海で使用される海洋構造物や碎氷船等でも、-60°Cでの使用環境での韌性保証が要求されつつある。近年、開発が計画されているサハリン沖の石油・天然ガス開発プロジェクトではさらに要求は厳しくなり、シャルピー試験で-80°Cでの韌性保証およびCTOD試験で-50°Cでの韌帶保証が要求されている。

【0005】さらにそのような構造物を建造する際、溶接の効率化を促進するため、フラックス-銅バッキング溶接法、エレクトロガスアーク溶接法などに代表されるような大入熱溶接法の適用が希望されている。

【0006】従来、韌性の要求は小中入熱溶接を適用した部分に限られていたため、韌性を向上させる方法は、例えば、特公平4-14179号公報や特開平4-116135号公報に開示されるように成分を規制することによって韌性を支配している島状マルテンサイトの生成状態を制御するだけで充分であった。ところが、近年では大入熱溶接の適用が進められており、その場合島状マルテンサイトを制御するだけでは不十分である。

【0007】これを受け、大入熱溶接時の鋼材のHAZ韌性に注目した提案は従来から数多くある。

【0008】例えば、特公昭55-26164号公報等に開示されるように、微細なTi窒化物を鋼中に確保することによって、HAZのオーステナイト粒を小さくし、韌性を向上させる方法がある。また、特開平3-264614号公報ではTi窒化物とMnSとの複合析出物をフェライトの変態核として活用し、HAZの韌性を向上させる方法が提案されている。

【0009】しかしながら、Ti窒化物は、HAZのうち最高到達温度が1400°Cを超える溶接金属との境界（溶接ボンド部と称する）近傍ではほとんど固溶してしまうので韌性劣化抑制効果が低下してしまうという問題があり、近年の厳しい鋼材特性への要求を達成することが困難である。

【0010】この溶接ボンド部近傍の韌性を改善する方法として、Ti酸化物を含有した鋼が厚板、形鋼などの様々な分野で使用されている。例えば厚板分野では特開昭61-79745号公報や特開昭62-103344号公報に例示されているように、Ti酸化物を含有した鋼が大入熱溶接部韌性向上に非常に有効であり、低温韌性を要求される高張力鋼への適用が有望である。この原理は、Ti酸化物およびTi窒化物、MnS等の析出物を核として微細フェライトが生成し、その結果韌性に有害な粗大フェライトの生成が抑制され、韌性の劣化が防止できるというものである。しかしながら、このようなTi酸化物は鋼中へ分散される個数をあまり多くすることができますがない。その原因是Ti酸化物の粗大化や凝集体であり、Ti窒化物の個数を増加させようとすれば、5μm以上の粗大なTi酸化物、いわゆる介在物が増加

してしまう。この5μm以上の介在物は構造物の破壊の起点となって有害であり、韌性の低下を引き起こす。したがって、さらなるHAZ韌性の向上を達成するためには、粗大化や凝集体が起こりにくく、Ti酸化物よりも微細に分散する酸化物を活用する必要がある。

【0011】また、このようなTi酸化物の鋼中への分散方法としては、Al等の強脱酸元素を実質的に含まない溶鋼中へのTi添加によるものが多い。しかしながら、単に溶鋼中にTiを添加するだけでは鋼中のTi酸化物の個数、分散度を制御することは困難であり、さらには、TiN、MnS等の析出物の個数、分散度を制御することも困難である。その結果、Ti脱酸のみによってTi酸化物を分散させた鋼においては、例えば、Ti酸化物の個数が充分でなかったり、厚板の板厚方向の韌性変動を生じる等の問題点が認められる。

【0012】さらに、上記特開昭61-79745号公報などの方法では、Ti酸化物を生成しやすくするために、Al量の上限を、0.007%という非常に少ない量で制限している。鋼材中のAl量が少ない場合、AlN析出物量の不足などの原因により、母材の韌性が低下する場合がある。また、通常使用されている溶接材料を用いてAl量の少ない鋼板を溶接した場合、溶接金属の韌性が低下する場合がある。

【0013】特開平4-9448号公報に例示されているように、Ti添加後タンディッシュや鋳型内にAlを添加する方法も考案されている。しかしながら、この方法はAlNを有効に生成させるための方法であり、Ti酸化物さらにはTiN、MnS等の析出物を鋼中に分散させるための方法ではない。またAlをタンディッシュで添加するなど、TiとAlとの添加間隔が長く、Al添加後直ちに鋳造することが特徴であり、これはTi酸化物がAlで還元されることを極力抑えるためである。したがって、酸化物生成におよぼすAlの効果は得られない。

【0014】また、特開平3-53044号公報においても、Ti添加後にAlを添加する方法が考案されているが、この方法はTi添加前のSi量を0.05%以下にすることを規定している。このようにSi量が少ないと、溶存酸素濃度の調整が不安定で、溶存酸素濃度が高くなりすぎ、その結果酸化物の粗大化が生じ、先にも述べたように、破壊の発生起点となる大型介在物が生成しやすくなるといった問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】特開昭62-103344号公報など上記の従来手法より一層のHAZ特性を向上させるために、Ti酸化物のごとく粗大化せず、したがって破壊の起点にならず、さらにはTi窒化物、MnS等の析出物の核サイトとなってオーステナイト粒細粒化や微細フェライト生成によって優れたHAZ韌性を実現可能な酸化物を安定して分散することを課題

とした。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決するために、重量%で、

C : 0. 03~0. 09%

Si : ≤0. 50%

Mn : 0. 50~1. 8%

P : ≤0. 02%

S : 0. 0010~0. 010%

Al : 0. 005~0. 020%

Ti : 0. 005~0. 020%

N : 0. 0020~0. 0060%

を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0. 01~1. 0μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Ti組成比が5%以上、Al組成比が95%以下である、TiとAlとを主体とする複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材を第1の手段とし、重量%で、

C : 0. 03~0. 09%

Si : ≤0. 50%

Mn : 0. 50~1. 8%

P : ≤0. 02%

S : 0. 0010~0. 010%

Al : 0. 005~0. 020%

Ti : 0. 005~0. 020%

N : 0. 0020~0. 0060%

を基本成分とし、さらに

Cu : ≤1. 0%

Ni : ≤1. 5%

Nb : ≤0. 030%

V : ≤0. 1%

Cr : ≤0. 6%

Mo : ≤0. 6%

B : 0. 0002~0. 0020%

の1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0. 01~1. 0μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Ti組成比が5%以上、Al組成比が95%以下である、TiとAlとを主体とする複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材を第2の手段とし、さらには、上記第1、第2の手段の鋼材を製造するにあたり、Si濃度が0. 05%より多く、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0. 005~0. 020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0. 005~0. 020%となるAlを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で、

C : 0. 03~0. 09%

Si : ≤0. 50%

Mn : 0. 50~1. 8%

P : ≤0. 02%

S : 0. 0010~0. 010%

Al : 0. 005~0. 020%

Ti : 0. 005~0. 020%

N : 0. 0020~0. 0060%

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を鋳造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材の製造方法を第3の手段とし、Si濃度が0. 05%より多く、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0. 005~0. 020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0. 005~0. 020%となるAlを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で

C : 0. 03~0. 09%

Si : ≤0. 50%

Mn : 0. 50~1. 8%

P : ≤0. 02%

S : 0. 0010~0. 010%

Al : 0. 005~0. 020%

Ti : 0. 005~0. 020%

N : 0. 0020~0. 0060%

を基本成分とし、さらに

Cu : ≤1. 0%

Ni : ≤1. 5%

Nb : ≤0. 030%

V : ≤0. 1%

Cr : ≤0. 6%

Mo : ≤0. 6%

B : 0. 0002~0. 0020%

の1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を鋳造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた低温用鋼材の製造方法を第4の手段とする。

【0017】

【作用】以下、本発明について詳細に説明する。本発明者らはHAZ韌性を向上させる金属組織要因として、

(1) 1400°C未満に加熱される領域のオーステナイト細粒化、

(2) 溶接ボンド部近傍で1400°C以上に加熱される領域の粒内フェライト生成、を同時に、酸化物を利用して達成することを検討した。

【0018】上記(1)項について、オーステナイトを細粒化するためには高温でのオーステナイト粒成長を抑制することが必要である。その手段として、析出物によりオーステナイトの粒界をピンニングし、粒界の移動を止める方法が考えられる。そのような作用をする析出物の一つとしては、一般にTi窒化物が有効であると考えられる。また、析出物個数が多いほどオーステナイト結

晶粒径が小さくなることはよく知られている事実である。したがって、オーステナイトを細粒化するためには、Ti窒化物を多数析出させることが有効である。そのような観点で、本発明者らが鋼中に析出しているTi窒化物を詳細に観察したところ、酸化物を核生成サイトとして析出しているTi窒化物が頻度高く存在することを見いだした。そのような酸化物は、Tiが5%以上含まれているTiとAlとの複合酸化物であり、その粒子径は0.01~0.1μmであった。TiとAlとの複合酸化物は、Ti窒化物とN整合性が良好であるため、Ti窒化物は酸化物をサイトとして優先的に核生成することが可能である。すなわち、粒子径0.01~0.1μmのTiとAlとの複合酸化物が鋼中に存在することで、TiとAlとの複合酸化物が存在しない場合に比較してTi窒化物が析出するサイトが増加し、Ti窒化物の析出個数が増加する。その結果として、多数Ti窒化物によってピンニングされたオーステナイト粒の細粒化が可能となる。上記(2)項について、本発明者らは、オーステナイト粒内で生成する粒内フェライトの組織を観察し、粒内フェライト中に含まれる粒子を調査した。その結果、粒内フェライトの生成核として、0.1~1.0μmの大きさをもつTiとAlとの複合酸化物と、その上に析出したTi窒化物+MnSとの複合体が有効に作用することを見いだした。酸化物は高温に加熱したときにおいても安定であり、1400°C以上でも変化することなく安定して鋼中に存在する。また、Ti窒化物+MnSはその後の冷却過程で、TiとAlとの複合酸化物を核生成サイトとして析出するため、溶接ボンド部近傍での粒内フェライト生成が可能となる。

【0019】以上の知見から、1400°C未満に加熱される領域のオーステナイト粒を細粒化し、さらに溶接ボンド部近傍で1400°C以上に加熱される領域の粒内フェライトを生成させるためには、粒子径が0.1~1.0μmのTiとAlとの複合酸化物が鋼中に存在することが必要である。本発明者らの知見によれば、該粒子径が0.01μm未満ではTi窒化物析出核としての効果は弱く、また1.0μmを超えると、その酸化物が破壊の起点となる可能性が高くなり、HAZ韧性の低下を招く可能性が生じる。つぎにTiとAlとの複合酸化物の個数に関して記す。酸化物個数が少なすぎると溶接時に充分なTi窒化物および粒内フェライトの生成核が得られないで、 5×10^3 個/mm²以上の酸化物を存在させることが必要である。酸化物個数が多くなるにしたがってTi窒化物および粒内フェライトの個数は増加しHAZ韧性は向上するが、 1×10^5 個/mm²を超える過剰な酸化物が存在するとHAZ部および母材の韧性低下を招くことになるので、酸化物個数の上限は 1×10^5 個/mm²でなければならない。該酸化物の大きさおよび個数の測定は以下の要領で行なう。母材となる鋼板から抽出レプリカを作製し、それを電子顕微鏡にて100

00倍で20視野以上、観察面積にして1000μm²以上を観察することで該酸化物の大きさおよび個数を測定する。このとき鋼板の表層部から中心部までどの部位から採取した抽出レプリカでもよい。以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。まず、本発明者らはTi-Al複合酸化物およびTiN、MnS等の析出物を効果的に多数均一微細分散するため、種々の脱酸元素を用いて、種々の順序による脱酸実験を試みた。その結果、脱酸処理を行なう前の、Tiよりも脱酸力の弱い元素であるSiの量を調整して、Si量と平衡する溶存酸素濃度が20~80ppmに調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、直ちに最終含有量が0.005~0.020%となるAlを添加する方法が最も多数Ti-Al複合酸化物およびTiN、MnS等の析出物が均一微細分散し、得られた鋼材を大入熱溶接したとき、HAZ部の韧性が非常に優れた溶接低温用鋼となる結果を得た。すなわち本発明者らは、次の(3)、(4)、(5)に述べる知見を見いだした。

(3) 溶存酸素量は酸化物の生成挙動に大きく影響する。酸化物を多数生成させるためには適正な溶存酸素濃度が存在し、その値は20~80ppmである。この溶存酸素濃度を調整するためには、Tiよりも脱酸力の弱いSiの量を調整する。

(4) Ti脱酸後に適量のAlを添加するとTi酸化物個数が増加し、さらにTiN、MnSの析出個数も増加する。

(5) Ti脱酸後、Al添加までの時間間隔が短いほど、酸化物個数が増加する。

【0020】以下に上記3項目について詳細に検討した結果を述べる。

【0021】上記(3)項について、Ti投入前の溶存酸素濃度について調査した結果、溶存酸素濃度が20ppmよりも少なくなるとHAZ韧性を確保するために必要な量のTi系酸化物が形成されず、一方、溶存酸素濃度が80ppmを超えると、生成した酸化物が粗大化し、HAZ韧性の低下を招く。

【0022】また、この時の溶存酸素濃度は、Siとの平衡反応で調整する必要がある。溶存酸素濃度の調整は、この他に吹酸等の方法があるが、例えは吹酸によって溶存酸素濃度を調整しても、その後に溶存酸素濃度は平衡値に変化してしまい、Ti投入時の溶存酸素濃度を正確に調整できなくなることが明らかとなった。したがって、Ti投入時の正確な溶存酸素濃度調整は、溶鋼中で安定して実現できる平衡反応を利用しなければならない。このときSi濃度は0.05%より高くなくてはならない。Si濃度が0.05%以下になると、Siと平衡する溶存酸素濃度は80ppmを超える為、上記した酸化物の粗大化を招くからである。

【0023】上記(4)項について、Ti脱酸後に投入

するA1の効果について検討した結果、A1投入によってTi酸化物が一部還元され、かつ微細化していることが明らかとなった。また、Ti酸化物個数が増加したのは、A1添加によって溶存酸素濃度が低下したためにTi酸化物の成長が抑制され微細化し、浮上しにくくなつたためだと考えられる。さらに最適なA1の範囲を明確にするために実験を行った結果、A1が0.005%よりも少ないとTi酸化物の還元および溶存酸素量の低下が充分でなく、Ti酸化物が粗大化、浮上してしまう。また、0.020%を超えるとTi酸化物を完全に還元してしまい、Ti酸化物個数が減少してしまうことが明らかとなった。また、TiNが増加した原因は、微細なTi酸化物を核としてTiNが生成し、Ti酸化物が存在しない場合よりも析出個数が増加したためである。

【0024】上記(5)項について、Ti脱酸後の溶鋼サンプルを適宜採取し、酸化物の生成挙動を調査した結果、図1に示す如く、Ti脱酸後時間の経過とともに生成したTi酸化物は成長・凝集して粗大化し、浮上してしまうことが明らかとなった。したがつて、Ti投入後、Tiが溶鋼中に均一に混合してすぐにA1を投入することが酸化物を多く得るために有効である。したがつて、A1は、Ti添加を実施するRHなどの二次精錬設備における脱酸工程で投入添加しなければならない。ただし、Ti脱酸を二次精錬設備で行わない場合、例えば転炉出鋼時などにTi脱酸を行う場合には、A1添加もその直後に実施する。また、Ti脱酸後すぐにA1を投入しなくとも5分以内であればTi酸化物の減少量はさほど多くないため、5分以内であることが望ましい。なお、この発明でTiを添加して脱酸した後あるいはTi脱酸後とは、投入したTiが溶鋼中に均一に混合したことの意味する。

【0025】TiとA1との複合酸化物は、溶鋼を脱酸する際に、Si、MnなどTiよりも脱酸力の弱い元素で脱酸した後、TiとA1とを添加することによって生成する。これを一次酸化物と称する。さらには铸造、凝固中に溶鋼温度の低下とともにTiとA1との複合酸化物が生成する。これを二次酸化物と称する。本発明では、一次酸化物と二次酸化物とのどちらを用いても構わない。

【0026】以上より、酸化物の組成、個数および大きさを所定の条件に制御するためには製鋼工程の脱酸方法が重要となる。適当な脱酸方法としては、転炉出鋼後、脱酸処理を行う前のSi量を0.05%より多くした上で、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、RHなどの二次精錬工程で、最終含有量が所定の成分値になるようTiを添加して脱酸した後、同じくRHなどの二次工程で最終含有量が所定の成分値%になるA1を添加し、その後最終成分に対して不足する分のSiその他の元素を添加し、最終成分調整をする。

【0027】また、鋼材を製造するプロセスとして、通常圧延のまま、制御圧延、さらにこれと制御冷却と焼もどしの組合せ、および焼入れ・焼もどしの組合せなどであっても酸化物の効果は影響を受けない。

【0028】つぎに本発明の基本成分範囲の限定理由について述べる。

【0029】Cは鋼の強度を向上させる有効な成分として下限を0.03%とし、また0.09%を越える過剰の添加は、鋼材の溶接性や低温でのHAZ韌性などを著しく低下させるので、上限を0.09%とした。

【0030】Siは母材の強度確保、予備脱酸などに必要な成分であるが、HAZの硬化により韌性が低下するのを防止するため上限を0.5%とした。

【0031】Mnは母材の強度、韌性の確保、および粒内フェライトの変態核を生成させる成分として0.5%以上の添加が必要であるが、溶接部の韌性、割れ性などの許容できる範囲で上限を1.8%とした。

【0032】Pは含有量が少ないほど望ましいが、これを工業的に低減させるためには多大なコストがかかることから、0.020%を上限とした。

【0033】SはMnSを生成する元素として0.001%が必要であるが、溶接部の韌性、割れ性などの許容できる範囲で上限を0.005%とした。

【0034】A1は酸化物個数を増加させること、および溶接金属の韌性低下を制御するため、下限値を0.005%とした。また、A1が多量に存在すると、酸化物がすべてアルミナとなり、A1-Ti-Mgを主体とした複合酸化物が生成しなくなるため、上限を0.020%とした。

【0035】TiはA1-Ti-Mg複合酸化物、Ti窒化物を形成するために0.005%以上添加する。しかし、固溶Ti量が増加するとHAZ韌性が低下するため、0.020%を上限とした。

【0036】NはTi窒化物の析出には極めて重要な元素であり、0.002%未満ではTi窒化物の析出量が不足し、フェライト組織の充分な生成量が得られない。また、固溶Nの増大はHAZ韌性の低下を招くことから0.006を上限とした。

【0037】Cuは鋼材の強度を向上させるために有効であるが、1.0%を越えるとHAZ韌性を低下させることから、1.0%を上限とした。

【0038】Niは鋼材の強度および韌性を向上させるために有効であるが、Ni量の増加は製造コストを上昇させるので、1.5%を上限とした。

【0039】Nbは焼き入れ性を向上させることにより母材の強度および韌性を向上させるために有効な元素であるが、HAZ部においては過剰な添加は韌性を著しく低下させるため0.03%を上限とした。

【0040】V、Cr、MoについてもNbと同様な効果を有することから、それぞれ0.1%、0.6%、

0.6%を上限とした。

【0041】BはHAZ韌性に有害な粒界フェライト、フェライトサイドプレートの成長抑制と、BNの析出によるHAZの固溶Nの固定から0.0002%以上0.002%以下とした。

[0042]

【实施例】

(実施例1) 表1に示した化学成分で 40キロ鋼および50キロ鋼を試作した。1~13が本発明鋼、14~18が比較鋼である。試作鋼は転炉溶製し、RHにて真空脱ガス処理時に脱酸を行っている。Ti投入前に溶鋼の溶存酸素をSiで調整し、その後Ti、Alを順に添加し脱酸を行い、連続铸造により280mm厚铸片に铸造した後、加熱圧延を経て、板厚32mmの钢板として製造した。得られ钢板を1パスのフラックスー銅パッキング溶接(FCB溶接)した。入熱は105kJ/cm²である。

【0043】表2には、脱酸方法、銅板の熱処理、母材特性、酸化物の粒子径、粒子数およびHAZ韌性とを示す。HAZ韌性評価のためのシャルピー値は、フュージョンラインからHAZ 5mmの部位で9本の試験を行い、その平均値である。

【0044】表2から明らかなように、1～13の本発明鋼は比較鋼と比べて優れたHAZ韌性を有することが判る。すなわち、粒子径が0.01～1.0μmで、Ti組成比5%以上、A1組成比が9.5%以下のTiとA1との複合酸化物の粒子数が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 個/mm²の範囲にあり、-40℃および-60℃の韌性が極めて優れている。一方、比較鋼において、14、15は酸化物の個数が少ないとにより、16、17は酸化物の個数が範囲を超えて多すぎることによりHAZ韌性は劣っている。18はA1の添加量が多すぎて酸化物中のA1組成が9.5%を超えたことでTi窒化物の核生成サイトとはならずTi窒化物数が不足し、オーステ

ナイト粒径が粗大化してしまい HA の韌性が低下した例である。

【0045】(実施例2)表3に本発明鋼および比較鋼の成分、表4に脱酸方法および大入熱溶接でのHAZの韧性を示す。試作鋼は転炉溶製し、RHにて真空脱ガス処理時に脱酸を行っている。Ti投入前に溶鋼の溶存酸素をSiで調整し、その後Ti、Alを添加し脱酸を行ない、連続铸造により280mm厚鉄片に铸造した後、加熱圧延を経て、板厚32mmの鋼板として製造した。その際、圧延前の加熱温度は1000~1100°C、加熱時間は3時間、圧延開始温度は760~800°C、水冷後530~540°Cで約20分の焼き戻し処理を行なった。

【0046】得られた鋼板を1パスのフラックスー銅バッキング溶接(FPC溶接)した。

【0047】本発明例の19~28は、いずれもシャルピー試験-80°Cで50J以上およびCTOD試験-50°Cで限界COD値0.1mm以上の優れた特性を示した。

【0048】一方、比較例の29～38は、いずれもシャルピー試験-80°Cで50J未満およびCTOD試験-50°Cで限界COD値0.1mm未満の低い韌性しか示さなかった。これらの原因は、29、30、31はSiにより調整した溶存酸素量が本発明の所定の量に達していなかったため、32はSiにより調整した溶存酸素量が所定の量を超えたため、33はA1量が所定量を下回ったため、34はA1量が所定量を上回ったためである。また、35、36はTiとA1との添加順序が本発明とは逆であったため、37、38はTiとA1との添加間隔が本発明で規定した所定時間より長かったためである。

{0049}

【卷1】

| 鋼種 | 成分(wt%) | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|--------|
| | C | Si | Mn | P | S | N | Al | Ti | Ni | Cu | Nb | V | Cr | Mo | B |
| 本 発 明 鋼 | 1 | 0.08 | 0.22 | 1.41 | 0.003 | 0.003 | 0.0035 | 0.009 | 0.011 | — | — | — | — | — | — |
| | 2 | 0.06 | 0.20 | 1.43 | 0.005 | 0.004 | 0.0039 | 0.010 | 0.010 | 0.1 | — | — | — | — | — |
| | 3 | 0.08 | 0.24 | 1.40 | 0.002 | 0.004 | 0.0031 | 0.008 | 0.012 | — | 0.2 | — | — | — | — |
| | 4 | 0.08 | 0.25 | 1.45 | 0.002 | 0.003 | 0.0028 | 0.011 | 0.009 | — | — | 0.012 | — | — | — |
| | 5 | 0.07 | 0.23 | 1.44 | 0.003 | 0.005 | 0.0034 | 0.010 | 0.009 | — | — | — | 0.025 | — | — |
| | 6 | 0.09 | 0.20 | 1.42 | 0.004 | 0.004 | 0.0030 | 0.017 | 0.010 | — | — | — | 0.30 | — | — |
| | 7 | 0.07 | 0.25 | 1.40 | 0.003 | 0.003 | 0.0032 | 0.006 | 0.012 | — | — | — | — | 0.10 | — |
| | 8 | 0.08 | 0.21 | 1.41 | 0.003 | 0.003 | 0.0032 | 0.005 | 0.021 | — | — | — | — | — | 0.0011 |
| | 9 | 0.05 | 0.20 | 1.40 | 0.004 | 0.003 | 0.0034 | 0.009 | 0.014 | 0.50 | — | 0.015 | — | — | — |
| | 10 | 0.06 | 0.10 | 1.45 | 0.008 | 0.005 | 0.0030 | 0.011 | 0.015 | 1.45 | — | 0.02 | — | — | — |
| | 11 | 0.08 | 0.08 | 1.41 | 0.009 | 0.004 | 0.0036 | 0.019 | 0.010 | 0.80 | — | 0.03 | — | — | 0.0005 |
| | 12 | 0.05 | 0.20 | 1.67 | 0.002 | 0.003 | 0.0048 | 0.005 | 0.008 | 0.50 | 0.60 | 0.015 | — | — | — |
| | 13 | 0.03 | 0.22 | 1.68 | 0.005 | 0.004 | 0.0027 | 0.008 | 0.016 | 0.60 | 0.50 | 0.019 | — | — | 0.0004 |
| 比 較 鋼 | 14 | 0.07 | 0.20 | 1.40 | 0.004 | 0.004 | 0.0038 | 0.008 | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| | 15 | 0.05 | 0.22 | 1.42 | 0.005 | 0.003 | 0.0034 | 0.010 | 0.011 | 0.48 | — | 0.013 | — | — | — |
| | 16 | 0.08 | 0.21 | 1.43 | 0.004 | 0.004 | 0.0031 | 0.011 | 0.009 | — | 0.2 | — | — | — | — |
| | 17 | 0.04 | 0.25 | 1.40 | 0.004 | 0.004 | 0.0040 | 0.009 | 0.011 | — | — | — | — | — | 0.0009 |
| | 18 | 0.08 | 0.20 | 1.41 | 0.003 | 0.004 | 0.0036 | 0.021 | 0.008 | — | — | 0.012 | — | — | — |

【0050】

【表2】

| 鋼種 | 脱酸方法 | | 鋼板の熱処理 | | | | | 母材機械的性質 | | 複合酸化物 | | | HAZ韌性 (入熱45kJ/cm ²) | | | | |
|------------------|-----------------------------|--------------|----------------|----------------|--------------------|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|----|--|-------|---------------------|----|----|
| | 溶存酸素量 (脱酸前/脱 酸後)(ppm) | 脱酸順 Ti→Al | 水冷開始 温度(°C) | 水冷停止 温度(°C) | 冷却 速度 (°C/s) | 焼戻 温度 (°C) | 焼戻 時間 (分) | YS | TS | vTrs | 組成(%) | | 粒子径0.01~ 1.0 μmの粒子 数(1/mm ²) | vE-40 | vE-60 | | |
| | | | | | | | | (kg/mm ²) | (kg/mm ²) | (°C) | Ti | Al | その他 (Ca, Si) (J) | (J) | (J) | | |
| 本 発 明 鋼 | 1 | 21/6 | Ti→Al | 750 | 30 | 31 | 600 | 10 | 38.5 | 49.6 | -85 | 21 | 76 | 3 | 5.5×10 ³ | 67 | 57 |
| | 2 | 41/5 | Ti→Al | 780 | 30 | 33 | 540 | 15 | 39.8 | 52.2 | -92 | 16 | 84 | — | 2.4×10 ⁴ | 78 | 66 |
| | 3 | 63/5 | Ti→Al | 770 | 50 | 30 | 530 | 15 | 36.5 | 58.5 | -90 | 25 | 71 | 4 | 5.8×10 ⁴ | 80 | 68 |
| | 4 | 32/6 | Ti→Al | 810 | 50 | 30 | 530 | 15 | 36.3 | 56.5 | -86 | 11 | 87 | 2 | 1.2×10 ⁴ | 72 | 61 |
| | 5 | 45/3 | Ti→Al | 800 | 50 | 35 | 500 | 10 | 39.5 | 52.5 | -95 | 12 | 85 | 3 | 3.5×10 ⁴ | 71 | 60 |
| | 6 | 30/4 | Ti→Al | 750 | 30 | 33 | 560 | 10 | 33.4 | 45.0 | -95 | 6 | 91 | 3 | 1.8×10 ⁴ | 98 | 83 |
| | 7 | 77/3 | Ti→Al | 780 | 200 | — | — | — | 34.1 | 42.7 | -85 | 36 | 59 | 5 | 9.1×10 ⁴ | 52 | 44 |
| | 8 | 45/4 | Ti→Al | 750 | 100 | 35 | 580 | 15 | 37.5 | 54.6 | -80 | 91 | 9 | — | 4.0×10 ⁴ | 61 | 52 |
| | 9 | 23/5 | Ti→Al | 770 | 50 | 30 | 540 | 10 | 41.6 | 52.9 | -97 | 22 | 76 | 2 | 5.1×10 ⁴ | 64 | 54 |
| | 10 | 40/3 | Ti→Al | 750 | 100 | 35 | 550 | 15 | 41.9 | 53.4 | -100 | 14 | 84 | 2 | 3.8×10 ⁴ | 59 | 50 |
| | 11 | 36/3 | Ti→Al | 800 | 30 | 36 | 530 | 15 | 42.1 | 50.7 | -93 | 5 | 94 | 1 | 2.0×10 ⁴ | 70 | 60 |
| | 12 | 34/5 | Ti→Al | 760 | 30 | 30 | 530 | 13 | 41.7 | 53.0 | -105 | 20 | 75 | 5 | 4.7×10 ⁴ | 59 | 50 |
| | 13 | 31/5 | Ti→Al | 770 | 30 | 30 | 620 | 10 | 40.3 | 52.0 | -85 | 9 | 89 | 2 | 3.9×10 ⁴ | 75 | 64 |
| 比 較 鋼 | 14 | 18/4 | Ti→Al | 750 | 250 | — | — | — | 37.6 | 51.1 | -90 | 22 | 76 | 2 | 4.8×10 ⁴ | 27 | 23 |
| | 15 | 19/6 | Ti→Al | 800 | 50 | 33 | 600 | 13 | 40.5 | 51.3 | -95 | 17 | 83 | — | 4.6×10 ⁴ | 31 | 26 |
| | 16 | 82/10 | Ti→Al | 780 | 100 | 32 | 590 | 13 | 38.6 | 49.1 | -97 | 11 | 87 | 2 | 1.2×10 ⁴ | 37 | 31 |
| | 17 | 85/13 | Ti→Al | 770 | 50 | 30 | 600 | 15 | 42.3 | 56.5 | -80 | 20 | 77 | 3 | 1.5×10 ⁴ | 28 | 24 |
| | 18 | 42/3 | Ti→Al | 750 | 50 | 35 | 510 | 10 | 39.8 | 52.1 | -85 | 2 | 98 | — | 8.5×10 ⁴ | 26 | 22 |

【0051】

【表3】

| 鋼種 | 化学成分(wt%) | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Al | Ti | N | Cu | Ni | Nb | V | Cr | Mo |
| 本 發 明 鋼 | 19 | 0.06 | 0.21 | 1.38 | 0.007 | 0.003 | 0.010 | 0.009 | 0.0035 | — | — | — | — | — |
| | 20 | 0.08 | 0.28 | 1.42 | 0.006 | 0.004 | 0.014 | 0.011 | 0.0039 | — | — | 0.019 | — | — |
| | 21 | 0.05 | 0.26 | 1.22 | 0.008 | 0.003 | 0.011 | 0.010 | 0.0041 | — | 0.32 | 0.006 | — | — |
| | 22 | 0.06 | 0.31 | 1.48 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.008 | 0.0028 | 0.33 | 0.60 | — | — | — |
| | 23 | 0.04 | 0.18 | 1.39 | 0.009 | 0.005 | 0.011 | 0.016 | 0.0054 | 0.48 | 1.12 | — | — | — |
| | 24 | 0.09 | 0.24 | 0.95 | 0.007 | 0.003 | 0.019 | 0.013 | 0.0033 | — | — | — | 0.046 | — |
| | 25 | 0.08 | 0.39 | 0.78 | 0.007 | 0.002 | 0.020 | 0.015 | 0.0038 | — | — | — | 0.32 | — |
| | 26 | 0.07 | 0.34 | 1.13 | 0.010 | 0.004 | 0.012 | 0.011 | 0.0040 | — | — | — | — | 0.40 |
| | 27 | 0.03 | 0.16 | 0.75 | 0.005 | 0.005 | 0.011 | 0.015 | 0.0033 | — | — | — | — | — |
| | 28 | 0.09 | 0.12 | 1.30 | 0.006 | 0.004 | 0.013 | 0.012 | 0.0041 | — | — | — | — | — |
| 比 較 鋼 | 29 | 0.05 | 0.27 | 1.35 | 0.006 | 0.005 | 0.009 | 0.009 | 0.0035 | 0.31 | 0.32 | — | — | — |
| | 30 | 0.03 | 0.50 | 0.78 | 0.006 | 0.003 | 0.012 | 0.011 | 0.0038 | — | — | — | — | — |
| | 31 | 0.08 | 0.27 | 1.38 | 0.007 | 0.003 | 0.010 | 0.010 | 0.0041 | — | — | — | — | — |
| | 32 | 0.06 | 0.30 | 1.32 | 0.008 | 0.005 | 0.008 | 0.012 | 0.0034 | — | — | 0.015 | — | — |
| | 33 | 0.05 | 0.26 | 1.45 | 0.006 | 0.003 | 0.004 | 0.011 | 0.0031 | 0.32 | 0.29 | — | — | — |
| | 34 | 0.05 | 0.24 | 1.37 | 0.006 | 0.004 | 0.021 | 0.014 | 0.0042 | — | — | 0.006 | — | — |
| | 35 | 0.07 | 0.23 | 1.27 | 0.007 | 0.003 | 0.011 | 0.009 | 0.0037 | — | — | 0.007 | 0.028 | — |
| | 36 | 0.06 | 0.22 | 1.43 | 0.006 | 0.004 | 0.006 | 0.008 | 0.0038 | — | — | — | — | 0.37 |
| | 37 | 0.07 | 0.24 | 1.39 | 0.005 | 0.003 | 0.010 | 0.011 | 0.0035 | — | — | — | 0.31 | — |
| | 38 | 0.09 | 0.31 | 1.35 | 0.007 | 0.004 | 0.009 | 0.010 | 0.0040 | — | 0.51 | 0.006 | — | — |

【0052】

【表4】

| 鋼種 | Ti投入前 のSi 量(%) | Si, Mnと の 平衡溶存 酸素量 | 吹酸の 有無 | Ti投入前 の 溶存酸素量 (ppm) | Ti, Alの 投入順序 | Ti脱酸後Al 投入までの 時間(min) | シガビー試験 -80°Cでの 吸収エネルギー (J) | CTOD試験 -50°Cでの 限界COD値 (mm) | 板厚 (mm) | Y P (MPa) | T S (MPa) | |
|------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|--------------|-----|
| 本 發 明 鋼 | 19 | 0.098 | 41 | 無 | 41 | Ti→Al | 1.0 | 65 | 0.21 | 32 | 367 | 492 |
| | 20 | 0.111 | 36 | 無 | 36 | Ti→Al | 0.5 | 78 | 0.22 | 32 | 404 | 518 |
| | 21 | 0.103 | 39 | 無 | 39 | Ti→Al | 1.5 | 80 | 0.18 | 32 | 423 | 542 |
| | 22 | 0.067 | 58 | 無 | 58 | Ti→Al | 2.5 | 72 | 0.23 | 32 | 471 | 622 |
| | 23 | 0.051 | 79 | 無 | 79 | Ti→Al | 3.5 | 71 | 0.27 | 32 | 494 | 639 |
| | 24 | 0.190 | 21 | 無 | 21 | Ti→Al | 0.5 | 98 | 0.33 | 32 | 417 | 521 |
| | 25 | 0.101 | 40 | 無 | 40 | Ti→Al | 4.5 | 52 | 0.12 | 32 | 409 | 519 |
| | 26 | 0.059 | 68 | 無 | 68 | Ti→Al | 5.0 | 61 | 0.19 | 32 | 397 | 495 |
| | 27 | 0.174 | 23 | 無 | 23 | Ti→Al | 2.0 | 59 | 0.17 | 32 | 413 | 518 |
| | 28 | 0.133 | 30 | 無 | 30 | Ti→Al | 4.5 | 63 | 0.25 | 32 | 402 | 515 |
| 比 較 鋼 | 29 | 0.211 | 19 | 有 | 41 | Ti→Al | 2.5 | 30 | 0.04 | 32 | 464 | 613 |
| | 30 | 0.308 | 13 | 有 | 53 | Ti→Al | 3.5 | 32 | 0.06 | 32 | 381 | 493 |
| | 31 | 0.250 | 16 | 無 | 16 | Ti→Al | 1.5 | 29 | 0.05 | 32 | 388 | 494 |
| | 32 | 0.049 | 82 | 無 | 82 | Ti→Al | 1.0 | 33 | 0.07 | 32 | 394 | 514 |
| | 33 | 0.093 | 43 | 無 | 43 | Ti→Al | 1.0 | 39 | 0.08 | 32 | 429 | 545 |
| | 34 | 0.143 | 28 | 有 | 48 | Ti→Al | 2.5 | 30 | 0.04 | 32 | 416 | 523 |
| | 35 | 0.190 | 21 | 無 | 21 | Al→Ti | — | 28 | 0.03 | 32 | 442 | 538 |
| | 36 | 0.174 | 23 | 無 | 23 | Al→Ti | — | 32 | 0.06 | 32 | 427 | 540 |
| | 37 | 0.105 | 38 | 無 | 38 | Ti→Al | 9.0 | 44 | 0.09 | 32 | 444 | 589 |
| | 38 | 0.077 | 52 | 無 | 52 | Ti→Al | 24.5 | 32 | 0.05 | 32 | 475 | 621 |

【0053】

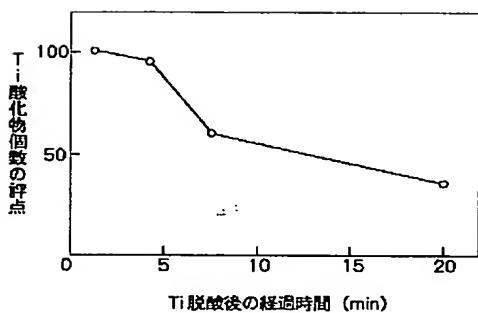
【発明の効果】本発明は、低温で使用する、船舶、海洋構造物、貯槽等の破壊に対する厳しい韌性要求を満足する鋼板を供給するものであり、この種の産業分野にもたらす効果は極めて大きく、さらに構造物の安全性の意味

から社会に対する貢献も非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】Ti脱酸後の経過時間とTi酸化物の個数推移とを調査したものであり、Ti脱酸後5分以降、酸化物の個数が減少していくことを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|--------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 21 D 8/00 | | 9270-4K | C 21 D 8/00 | B |
| C 22 C 38/14 | | | C 22 C 38/14 | |
| 38/54 | | | 38/54 | |

(72) 発明者 小田 直樹
 大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式
 会社大分製鐵所内